Über die

Einwirkung von Phtalylchlorid

auf

salzsaures Hydrazin

und über

einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Piperidins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

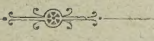
der philosophischen Fakultät an der Universität Rostock

vorgelegt

von

Arthur Schramm

aus Dresden.



Dresden.

Druck von Wilh. Brummer.

1895.

Über die

Einwirkung von Phtalylchlorid

auf

salzsaures Hydrazin

und über

einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Piperidins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der philosophischen Fakultät an der Universität Rostock

vorgelegt

von

Arthur Schramm

aus Dresden.

Dresden.

Druck von Wilh. Brummer.

1895.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0012

Über die Einwirkung

von

Phtalylchlorid auf salzsaures Hydrazin.

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1887 fand Th. Curtius[1]) bei der Untersuchung über die Einwirkung von Diazoessigäther auf concentrierte Kalilauge, dass die dadurch erhaltene Diazofettsäure mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Hydrazinsulfat überging. Seitdem dann 1889 Curtius und Jay[2]) das Hydrazin und seine Salze dargestellt und eingehend untersucht haben, ist diese interessante Verbindung das Ausgangsmaterial zahlreicher Arbeiten geworden.

Andere Methoden zur Darstellung des Hydrazins aus organischen Substanzen haben Thiele[3]) (aus Amidoguanidin) und v. Pechmann[4]) aufgefunden.

Neuerdings ist auch auf anorganischem Wege durch Duden[5]) Hydrazin erhalten worden, indem er in alkoholischer Lösung das Stickoxydkaliumsulfit vorsichtig reducierte.

Das durch Destillation aus salzsaurem Hydrazin und Kaliumhydroxyd dargestellte Diammoniumhydrat, $NH_2-NH_2 . H_2O$ reagirt mit einer grossen Zahl von Verbindungen. Durch Einwirkung von Säureamiden, Chloriden oder Estern auf dasselbe entstehen unter Abspaltung von Ammoniak, Salzsäure oder Alkohol die Hydrazide. Am besten eignen sich zur Darstellung derselben die Säure-Ester[6]). So erhielt z. B. G. Struve aus Hydrazinhydrat und Benzoësäureäthylester das schön krystallisierende Benzoylhydrazin[7]), R. v. Rothenburg aus Benzoylchlorid und Hydrazinhydrat dieselbe Verbindung, während mit Jodmethyl, Jodoethyl, Benzylchlorid eine Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgte.[8]).

Ferner liess R. v. Rothenburg Cyanessigester und Säureimide auf Diammoniumhydrat einwirken[9]) und erhielt so im ersteren Fall Cyanacetylhydrazin, im letzteren bei Anwendung von Phtalimid

---

[1]) Ber. $20_{,1632}$. [2]) J. f. pr. Ch. $39_{,27}$; Ber. 22, R. 134; $23_{,740}$; $27_{,775}$.
[3]) Ann. $270_{,31}$. [4]) Patentanmeldung P_{7044}. [5]) Ber. $27_{,3198}$. [6]) Ber. $26_{,403}$.
[7]) Inaug. Dissert. Kiel 1891. [8]) Ber. $26_{,865}$. [9]) Ber. $27_{,685}$; 691.

Amidophtalimid; bei Anwendung von Siccinimid erfolgte dagegen keine Reaction. Auch die Hydrazide der Kohlensäure und der geschwefelten Kohlensäure sind aus Hydrazinhydrat erhalten worden[10]). Sorgfältig untersucht ist von Pinner die Einwirkung der Imidoäther auf diese im hohen Grade reaktionsfähige, stickstoffhaltige Base[11]).

Wie früher alle diese eben angeführten Reaktionen mit Phenylhydrazin sich vollzogen hatten, so geschieht dies jetzt in ähnlich leichter Weise bei dem Diammoniumhydrat.

Interessant war es nun zu untersuchen, ob die vor einiger Zeit von A. Michaelis und R. Hermens gelegentlich der Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumphenylhydrazin aufgefundene Methode[12]), aus salzsaurem Phenylhydrazin und Säurechloriden Hydrazide des Phenylhydrazines zu erhalten, auch auf salzsaures Hydrazin anzuwenden sei. Aus Phtalylchlorid und salzsaurem Phenylhydrazin, welches in Benzol suspendiert wurde, entstand beim Erwärmen unter Salzsäureabspaltung Phtalylphenylhydrazin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH{-}NH_2.HCl + C_6H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CO{-}NC_6H_5\\CO{-}NH\end{matrix} + 3\,HCl$$

Ebenso vollzieht sich diese Reaktion bei dem salzsauren Tolylhydrazin.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis versuchte ich analog jener Reaktion zwischen Phtalylchlorid und salzsaurem Phenylhydrazin, Phtalylchlorid auf salzsaures Hydrazin, das in Benzol suspendiert wurde, einwirken zu lassen.

Hierzu verwendete ich das zweifach-salzsaure Salz, das ich mir durch Umsetzung des käuflichen schwefelsauren Hydrazines mit Baryumchlorid dargestellt hatte[13]). Jedoch blieb die erwartete Reaktion aus. Erst beim längeren Erhitzen salzsauren Hydrazines mit einem Überschuss von Phtalylchlorid, ohne jeglichem Verdünnungsmittel, im Ölbad trat eine Umsetzung der beiden Substanzen in erwarteter Weise ein. Zum grössten Teile hatte sich nach lebhafter Salzsäurenentwicklung Monophtalylhydrazin gemäss folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + \begin{matrix}H.N.H.HCl\\|\\N.N.H.HCl\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CO.NH\\|\\CO.NH\end{matrix} + 4\,HCl$$

---

[10]) Ber. 27,55. [11]) Ber. 26,2126; 27,981; 3273. [12]) Ber. 26,674; 2182.
[13]) Ber. 20,1633.

Dieses Monophtalylhydrazin ist gewissermassen, nach der von A. Michaelis[14]) vorgeschlagenen Bezeichnung zum Unterschied der symmetrischen von den unsymmetrischen Phenylhydrazinen, die β-Verbindung des freien Hydrazines, welche H. Försterling[15]) erhalten hat aus Hydrazinhydrat und Phtalsäureanhydrid und weist dieselben Eigenschaften auf, wie das von H. Försterling dargestellte und benannte „Phtalylhydrazin", wie später im experimentellen Teile dieser Arbeit gezeigt werden wird.

Phtalylchlorid reagiert im vorliegenden Falle in seiner normalen Form:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\,Cl\\ \diagdown CO\,Cl\end{matrix}$$

und nicht, wie es möglich wäre, in seiner Pseudoform.

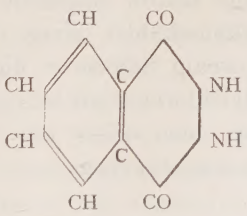
$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CCl_2\\ \diagdown CO\end{matrix}>O.$$

Ausser dem Monophtalylhydrazin erhielt ich nebenbei in geringer Menge ein Diphtalylhydrazin, sodass also noch die beiden Wasserstoffatome im Hydrazinrest durch das Radikal „Phtalyl" ersetzt worden sind und eine Reaktion nach folgender Gleichung stattgefunden hat:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup COCl\\ \diagdown COCl\end{matrix}+\begin{matrix}NH_2\,.\,HCl\\ |\\ HH_2\,.\,HCl\end{matrix}=C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO—N—CO\\ \diagdown CO—N—CO\end{matrix}>C_6H_4+6\,HCl.$$

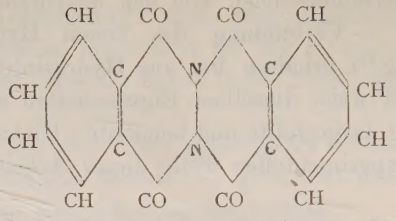
Merkwürdiger Weise konnte ich, als ich später Monophtalylhydrazin mit Phtalylchlorid im Ölbad erhitzte, das Diphtalylhydrazin nicht erhalten, sodass sich also nur bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf zweifach-salzsaures Hydrazin das Diphtalylhydrazin bildet. Doch gelangt man durch längeres Kochen von Monophtalylhydrazin mit Essigsäureanhydrid zu einem Diacetylphtalylhydrazin, in welchem sämtlicher Wasserstoff des Hydrazines ersetzt ist.

Im Monophtalylhydrazin kann, wie H. Försterling bereits angegeben hat, ein zweigliedriger Ringcomplex angenommen werden, nämlich:



[14]) Ber 20, 1713. [15]) Inaug. Dissert. Kiel 1894.

Das Diphtalylhydrazin dürfte demnach als ein viergliedriger Ringcomplex aufgefasst werden von folgender Zusammensetzung:



Auch das Diphtalylhydrazin ist wie das Monophtalylhydrazin sehr beständig, denn beide Verbindungen können ohne Zersetzung sublimiert werden. Erst beim Erhitzen im Rohr mit concentrierter Salzsäure erleidet das Diphtalylhydrazin eine Spaltung in Monophtalylhydrazin und Phtalsäure. Wie aus obigem, ringförmigen Schema der Verbindung leicht ersichtlich ist, muss die Sprengung des Ringcomplexes in seiner Mitte, an der Stelle der Stickstoffatome, stattfinden.

Monophtalylhydrazin verhält sich gegen Basen gleich einer starken, einbasischen Säure und löst sich sehr leicht in Natronlauge auf. Von dieser Eigenschaft machte ich Gebrauch, um das Monophtalylhydrazin vom Diphtalylhydrazin zu trennen, das in allen Lösungsmitteln, ausser in Chloroform, unlöslich ist und nur durch Sublimation rein erhalten werden kann. Da ich durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf salzsaures Hydrazin dasselbe Monophtalylhydrazin bekommen zu haben behaupte, wie H. Försterling[16]) aus Phtalsäureanhydrid und Hydrazinhydrat, so habe ich im folgenden Teile meiner Abhandlung die Aufgabe, die Identität meines Monophtalylhydrazines mit dem zu gleicher Zeit von H. Försterling gefundenen und näher beschriebenen „Phtalylhydrazin“ nachzuweisen.

Experimenteller Teil.

Als ich ein Molekül zweifach-salzsaures Hydrazin, in der vierfachen Gewichtsmenge Benzol suspendiert, mit einem Molekül Phtalylchlorid am Rückflusskühler einige Stunden kochte, entwickelte sich nur ganz wenig Salzsäure, die wahrscheinlich durch die Zersetzung des Phtalylchlorides mit hinzugetretener Feuchtigkeit der Luft entstanden war, denn später war kein Reaktionsprodukt, ausser etwas Phtalsäure, nachzuweisen.

[16]) Inaug. Dissert. Kiel 1894.

Auch als ich das höher siedende Xylol statt Benzol anwendete, bildete sich ebenfalls nur etwas Phtalsäure, während salzsaures Hydrazin und Phtalylchlorid unverändert geblieben war.

Nunmehr brachte ich ein Molekül salzsaures Hydrazin mit überschüssigem Phtalylchlorid zusammen und erhitzte das Gemisch am Rückflusskühler im Ölbad bis 150°. Hierbei trat heftige Salzsäure-Entwicklung ein. Nachdem dieselbe aufgehört hatte, wurde der Kolbeninhalt, der ein gelbes, sandiges Pulver nach dem Zerkleinern darstellte, mit Äther ausgeschüttelt, um unverbrauchtes Phtalylchlorid zu lösen. Danach wurde das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser zur Entfernung etwa noch vorhandenen salzsauren Hydrazines ausgewaschen. Hierbei löste sich allerdings ein kleiner Teil Monophtalylhydrazin mit auf. Nun wurde das Gemenge, welches aus Mono- und Diphtalylhydrazin bestand, mit heisser Natronlauge behandelt. Ersteres ging in Lösung, während das Diphtalylhydrazin unverändert zurückblieb.

Auf Zusatz von concentrierter Salzsäure zur Lösung des Monophtalylhydrazines fiel dasselbe als flockiger, etwas gelblich gefärbter Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

I.

Monophtalylhydrazin.

Zur vollständigen Reinigung des durch Salzsäure gefällten Monophtalylhydrazines wurde dasselbe sublimiert. Dadurch erhielt ich das Monophtalylhydrazin in weissen Krystallflocken, von denen eine Kohlenwasserstoff- und eine Stickstoffbestimmung ausgeführt wurde.

0,1770 g Substanz entwickelten: 25,3 cc N bei 15° und 759 mm Druck.

0,0802 g Substanz lieferten: 0,0296 g Wasser und 0,1750 g Kohlensäure.

Berechnet:		Gefunden:
59,26%	C	59,60%
3,74 „	H	4,11 „
17,29 „	N	16,72 „

Da Monophtalylhydrazin in kochendem Wasser einigermassen löslich ist, so krystallisierte ich einen Teil des aus Natronlauge durch Zusatz von Salzsäure erhaltenen Niederschlages aus kochendem

Wasser um, wodurch ich ebenfalls ein weisses, flockiges, krystallinisches Monophtalylhydrazin erlangte. Die wässrige Lösung reagierte stark sauer.

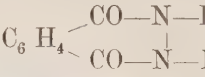
Monophtalylhydrazin schmilzt, bis 340° erhitzt, noch nicht, doch sublimiert es leicht.

Die **Sublimation** wurde folgendermassen ausgeführt.

In kleinen Mengen brachte ich die Substanz auf ein Uhrglas, das auf den Boden einer Porzellanschale gelegt wurde. Darüber stürzte ich einen Trichter, in dessen nach oben gerichtetem Ausflussrohr ein Thermometer eingeschoben war. Dann wurde auf Asbestunterlage rasch erhitzt, bis das Thermometer ungefähr 140° zeigte. Dabei verdampfte das Phtalylhydrazin. Nach dem Erkalten hatte sich am Boden der Porzellanschale das Phtalylhydrazin als weisse, flockige, sehr leichte Krystallmasse angesammelt, während die Innenseite des Trichters mit einem braunen Krystallmehl beschlagen war. Das sublimierte Phtalylhydrazin wurde entfernt und eine neue Menge Substanz auf dem Uhrglas erhitzt. So erhielt ich nach und nach, bis auf einen geringen, kohligen Rückstand, sowohl Mono-, als auch später Diphtalylhydrazin in reinem Zustand.

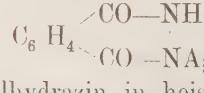
In heisser verdünnter Schwefelsäure löst sich Monophtalylhydrazin und krystallisiert daraus unverändert aus.

Monophtalylhydrazin-Natrium.



Löst man Monophtalylhydrazin in Natronlauge auf und dampft bei Wasserbadtemperatur bis zur beginnenden Krystallisation ein, so scheidet sich beim Erkalten Monophtalylhydrazin-Natrium aus, welches leicht in Wasser löslich ist.

Monophtalylhydrazin-Silber.

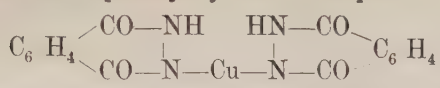


Wird Monophtalylhydrazin in heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gelöst, so scheidet sich auf Zusatz von Silbernitratlösung sofort ein weisser Niederschlag aus, der sich am Lichte bald violett färbt. Je mehr die Lösung Ammoniak enthält, desto rascher färbt sich das Silbersalz.

0,1913 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0769 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	40,14%	40,19%

Monophtalylhydrazin-Kupfer.

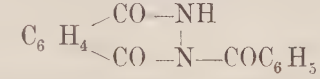


Monophtalylhydrazin wurde unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak in kochendem Wasser gelöst und das überschüssige Ammoniak verdampft. Als die Lösung neutral reagierte, setzte ich Kupfersulfatlösung hinzu, worauf ein schmutzig-grüner Niederschlag entstand, der abfiltriert und mit heissem Wasser ausgekocht wurde. In Ammoniak löst sich das Kupfersalz auf.

0,2081 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0435 g Kupferoxyd (Cu O).

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	16,37%	16,67%

Benzoyl-Monophtalylhydrazin.



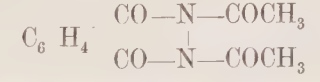
Monophtalylhydrazin wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid einige Zeit lang am Rückflusskühler im Ölbad gekocht, bis die Salzsäure-Entwicklung aufgehört hatte. Alles Hydrazin war dabei gelöst worden. Nach dem Erkalten krystallisierte Benzoyl-Monophtalylhydrazin aus. Dasselbe wurde durch Filtration vom zurückgebliebenen Benzoylchlorid getrennt und der Rückstand mit Äther mehrmals ausgewaschen. So erhielt ich Benzoyl-Monophtalylhydrazin frei von Benzoylchlorid, und ich konnte es nun aus heissem Alkohol umkrystallisieren. Benzoyl-Monophtalylhydrazin wurde auf diese Weise in weissen filzigen Krystallen erhalten, die bei 210° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat.

0,1005 g Substanz lieferten: 9,0cc N bei 17° und 756 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,53%	10,33%

Diacetyl-Monophtalylhydrazin.



Im Ölbad wurde Monophtalylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht. Dabei entstand eine klare Lösung, welche nach dem Erkalten Krystalle ausschied, die abfiltriert

und mit Wasser abgewaschen wurden. Aus heissem Alkohol erhielt ich weisse Krystallnädelchen, die bei 114° schmolzen, wodurch ich die Identität meiner Diacetyl-Verbindung mit der von H. Förster-ling erhaltenen nachwies.

Indem ich die wässrige Lösung von Monophtalylhydrazin mit einigen Tropfen Ammoniak bis zur neutralen Reaktion versetzte und mit Baryum-, resp. mit Calciumchlorid vereinigte, erhielt ich weisse, dicke Niederschläge, die nicht näher untersucht wurden.

Thionylchlorid und Monophtalylhydrazin.

Weder durch längeres Kochen auf dem Wasserbade eines Gemisches aus Thionylchlorid und Monophtalylhydrazin allein, noch eines solchen unter Zusatz von Chloroform, konnte ein Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. In beiden Fällen erhielt ich unverändertes Monophtalylhydrazin zurück.

Phtalylchlorid und Monophtalylhydrazin.

Monophtalylhydrazin wurde mit einem Überschuss von Phtalylchlorid einige Stunden im Ölbad gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgeschüttelt, um unverbrauchtes Phtalylchlorid zu entfernen und darauf filtriert. Der Rückstand erwies sich als unverändertes Monophtalylhydrazin durch seine leichte Löslichkeit in Natronlauge, aus der er auf Zusatz von Salzsäure wieder ausfiel. Nebenbei hatte sich Phtalsäureanhydrid gebildet, das durch den Schmelzpunkt 128° als solches nachgewiesen wurde.

Bei diesem Versuche hatte sich also nicht Diphtalylhydrazin, welches erwartet worden war, gebildet.

Nunmehr versuchte ich durch die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Monophtalylhydrazin-Natrium jene Verbindung zu erhalten. Beide Substanzen wurden am Rückflusskühler im Ölbad einige Stunden erhitzt. Nachdem der Kolbeninhalt mit Äther ausgewaschen worden war, blieb Monophtalylhydrazin, gemischt mit Chlornatrium, zurück, welch' letzteres in Wasser gelöst und als solches nachgewiesen wurde. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte Phtalsäureanhydrid aus, das den Schmelzpunkt 128° zeigte.

Succinylchlorid und Monophtalylhydrazin.

Erhitzt man Monophtalylhydrazin mit überschüssigem Succinylchlorid im Ölbad, so tritt schon bei 100° Verkohlung ein. Der Kolbeninhalt wurde mit Äther ausgewaschen. Aus dem kohligen Rückstand konnte durch Sublimation nur wenig Substanz erhalten werden, die sich als Monophtalylhydrazin erwies.

Phtalylchlorid und einfach-salzsaures Hydrazin.

Wie Curtius und Jay[17]) gefunden haben, geht das zweifach-salzsaure Hydrazin, welches durch Umsetzung aus Hydrazinsulfat und Baryumchlorid erhalten wird, beim Erhitzen auf 160° über in einfach-salzsaures Hydrazin.

Das von mir auf diese Weise dargestellte einfach-salzsaure Hydrazin unterwarf ich der Einwirkung von Phtalylchlorid im Ölbad. Das Reaktionsprodukt löste sich völlig in Natronlauge auf und fiel auf Zusatz von Salzsäure als Monophtalylhydrazin aus.

Daraus geht hervor, dass bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf zweifach salzsaures Hydrazin dieses beim Erhitzen zum grössten Teile in einfach-salzsaures Hydrazin übergeht, sodass sich nur ein kleiner Teil Diphtalylhydrazin aus dem unzersetzt gebliebenen, zweifach-salzsauren Hydrazin bildet, und das dieses Salz allein dazu befähigt ist, mit Phtalylchlorid das Diphtalylhydrazin hervorzubringen.

II.

Diphtalylhydrazin.

Der bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf salzsaures Hydrazin erhaltene, in Natronlauge unlöslich gebliebene Rückstand wurde der Sublimation unterworfen. Dieselbe führte ich in gleicher Weise aus, wie sie beim Monophtalylhydrazin (Seite 10), beschrieben ist.

Dadurch erhielt ich ein rein weisses, flockiges, krystallinisches Produkt, welches sich verhältnismässig leicht in Chloroform löste und sich aus demselben in schönen, weissen, nadelförmigen Kryställchen abschied.

0,0812 g Substanz lieferten: 6,6 cc N bei 15° und 764 mm Druck.

0,1607 g Substanz ergaben: 0,3870 g CO_2 und 0,0402 g H_2O, sodass für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff folgende Resultate erhalten wurden:

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,75%	65,71%
H	2,74 „	2,80 „
N	9,59 „	9,57 „

[17]) Ber. 22, R. 134.

Da Diphtalylhydrazin ein völlig unlöslicher indifferenter Körper ist und daher keine Substitutionsprodukte zu bilden vermag, so beschränkte ich mich darauf, die Abspaltung eines Phtalylrestes herbeizuführen, um die Konstitution des Diphtalylhydrazines auf diese Weise festzustellen.

Spaltung des Diphtalylhydrazines durch concentrierte Salzsäure.

Es wurden 2 g Diphtalylhydrazin im geschlossenen Rohr mit concentrierter Salzsäure (40% ig), auf 150° zwei Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten fand ich Monophtalylhydrazin auskrystallisiert. Aus der Salzsäure erhielt ich ferner Phtalsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt 213° charakterisiert wurde. Demnach ist durch die concentrierte Salzsäure der viergliedrige Ringcomplex[18]) des Diphtalylhydrazines gesprengt worden in den zweigliedrigen des Monophtalylhydrazines und in Phtalsäure, wie es leicht vorauszusehen war.

Die Reaktion ist unter Wasseraufnahme nach der Gleichung erfolgt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-N-CO\\CO-N-CO\end{cases} > C_6H_4 + 2\,H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\CO-NH\end{cases}$$

$$+\ C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

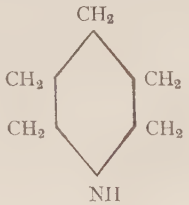
Da Herr Dr. H. Försterling, während ich noch mit der vorstehend beschriebenen Untersuchung über die Einwirkung von Phtalylchlorid auf salzsaures Hydrazin beschäftigt war, seine Resultate über die Einwirkung von „Anhydriden zweibasischer Säuren auf Hydrazinhydrat“[19]) veröffentlichte, so brach ich meine Untersuchung ab, denn mit den von mir dargestellten Derivaten meines Monophtalylhydrazines glaube ich die Idendität mit dem von Herrn Dr. H. Försterling erhaltenen „Phtalylhydrazin genügend nachgewiesen zu haben.

---

[18]) cf. Seite 8. [19]) Inaug. Dissert. Kiel 1894.

Über
einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Piperidines.

Das Piperidin, welches infolge Ladenburgs Synthese aus salzsaurem Pentamethylendiamin[1]) als Pentamethylenimin bezeichnet werden kann, verhält sich vollständig wie ein sekundäres Amin von sehr stark basischen Eigenschaften, seine Salze krystallisieren schön und sind sehr beständig. Die Konstitution desselben wird durch folgenden sechsgliedrigen Ring, der aus fünf Methylengruppen und einer Imidgruppe besteht, ausgedrückt:



Der Imidwasserstoff ist wie bei allen sekundären Aminen leicht ersetzbar gegen Alkyl- und Säure-Radikale. Der stark basische Charakter des Piperidines ist im Nitrosopiperidin noch derart ausgeprägt, dass sich dieses leicht in Mineralsäuren, besonders leicht in concentrierter Salzsäure löst und beim Einleiten von Salzsäuregas eine syrupartige Verbindung, $C_5H_{10}N_2O$, 2 HCl, bildet.

Nach seinem Verhalten als sekundäre Bahn war anzunehmen, dass Piperidin mit Thionylchlorid in ähnlicher Weise reagiere, wie Monomethylanilin mit diesem. Godchaux hatte bei seiner Untersuchung über die „Einwirkung von Thionylchlorid und Selenylchlorid auf einige aromatische Amine“[2]) gefunden, das sich aus zwei Molekülen Monomethylanilin und einem Molekül Thionylchlorid, unter Zusatz von Aluminiumchlorid, in ätherischer Lösung Thionylmonomethylanilin von der Zusammsetzung:

[1]) Ber. 18, 2956; 3100. [2]) Inaug. Dissert. Rostock 1891.

$$SO\begin{matrix}<C_6H_4NHCH_3\\<C_6H_4NHCH_3\end{matrix}$$

bilde. Doch hatte Godchaux, als er beide Substanzen in ätherischer Lösung, ohne Zusatz von Aluminiumchlorid, zusammenbrachte, keine Thionylverbindung nachweisen können.

Als ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis Thionylchlorid in ätherischer Lösung auf Piperidin einwirken liess, erhielt ich nach einigen vergeblichen Versuchen doch endlich ein Thionylpiperidin in kleinen, weissen, nadelförmigen Krystallen, dessen Zusammensetzung derart angenommen werden muss, dass in zwei Molekülen Piperidin der Imidwasserstoff durch den zweiwertigen Thionylrest $SO<$ ersetzt worden ist. Daher kann dieses Thionylpiperidin seiner Konstitution nach angesehen werden als ein substituierter Harnstoff:

$$SO\begin{matrix}<NC_5H_{10}\\<NC_5H_{10},\end{matrix}$$

in welchem statt der Carbouyl- die Thionylgruppe eingetreten ist.

Das Thionylpiperidin geht leicht, schon durch die Feuchtigkeit der Luft, in Piperidin und in das Additionsprodukt aus Piperidin und schwefliger Säure über nach der Gleichung:

$$SO\begin{matrix}<NC_5H_{10}\\<NC_5H_{10}\end{matrix} + H_2O = C_5H_{10}NH + C_5H_{10}NH,SO_2$$

während sich ein Thionylpiperidin, in welchem die $SO=$ Gruppe je ein Wasserstoffatom am Kohlenstoff ersetzt hätte, beständiger verhalten würde.

Um eine solche Verbindung möglichen Falles zu erhalten, verfuhr ich wie Godchaux[3]), indem ich Aluminiumchlorid anwendete. Die Reaktion verlief anfangs ebenso, wie sie dieser angiebt; doch trat beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser vollständige Zersetzung ein, unter Entwicklung schwefliger Säure und starken Piperidin-Geruches, sodass sich wahrscheinlich auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das oben seiner Konstitution nach beschriebene Thionylpiperidin gebildet hatte, welches sich eben leicht durch Wasser in angegebener Weise zersetzt. Daraus ist ersichtlich, dass sich Piperidin, trotz des Ringschlusses, nicht wie ein aromatisches Amin verhält, sondern dass ihm eher ein aliphatischer Charakter, der sich in anderen Reaktionen ebenfalls zeigt, eigen ist. Wie sich Thionylchlorid gegen rein aliphatische, sekundäre Amine verhält, ist noch nicht untersucht worden.

[3]) Inaug. Dissert. Rostock 1891, Seite 46 u. ff.

Ausser Thionylchlorid liess ich auf Piperidin Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel einwirken, wodurch in glatter Reaktion schön krystallisierende Substanzen von basischen Eigenschaften entstanden.

Wie bereits vor kurzem A. Michaelis und Luxemburg[4]) berichtet haben, wurde die Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel, ausser auf Piperidin, auch auf aliphatisch-sekundäre Amine untersucht, wodurch ebenfalls charakteristische Verbindungen erhalten wurden. Die Reaktionen zwischen Piperidin und den Schwefelchloriden verlaufen nach folgenden beiden Gleichungen:

I. $4\,C_5H_{10}NH + S_2Cl_2 = (C_5H_{10}N)_2S_2 + 2\,C_5H_{10}NH\,.\,HCl.$

II. $4\,C_5H_{10}NH + SCl_2 = (C_5H_{10}N)_2S + 2\,C_5H_{10}NH\,.\,HCl.$

Der Schwefel ist also auch in diesen beiden Verbindungen, wie im Thionylpiperidin, an den Stickstoff gebunden, wodurch sich diese Thiopiperidine von den Alkylsulfiden und -disulfiden unterscheiden, mit denen sie einige Ähnlichkeit besitzen, indem sich z. B. Monothiodipiperidin mit Platinchlorid zu einer Doppelverbindung vereinigt. Auch mit Jodmethyl scheint ein Additionsprodukt zu entstehen, wie aus Alkylsulfid und Jodmethyl sich das Sulfinjodid bildet.

Im folgenden Teil meiner Arbeit werde ich die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften der neuen schwefelhaltigen Verbindungen beschreiben. Bis jetzt waren nur einige wenige schwefelhaltige Abkömmlinge des Piperidines bekannt. So hatte Cahours aus Piperidin und Schwefelkohlenstoff das piperidyldithiocarbaminsaure Piperidin,

$$C_5H_{10}N\,.\,CS\,.\,SNH_2C_5H_{10}$$

dargestellt. Beim Verdunsten einer Rhodankaliumlösung mit Piperidinsulfat erhielt Gebhardt[5]) Piperidinthioharnstoff. Ferner sind bekannt Piperylthiosemicarbazid und Dipiperylsemicarbazid, sowie Piperylthiocarbazid. Neuerdings haben A. Töhl und F. Fromm[6]) aus Piperidin und Sulfurylchlorid ein Sulfopiperidid erhalten, welches durch wässrige Permanganatlösung in Sulfo-p-amidovaleriansäure übergeht.

I.

Thionylpiperidin.

$$\begin{matrix} C_5H_{10}N \\ C_5H_{10}N \end{matrix}\!\!>\!SO$$

Vier Moleküle (15 g) Piperidin wurden in 100 cc trockenen, unter 50° siedenden Petroläther gelöst. In diese, vor Zutritt feuchter

[4]) Ber. 28,165. [5]) Ber. 17,3041. [6]) Ber. 27,2012.

Luft geschützte Lösung liess ich tropfenweise ein Molekül (5_{13} g) Thionylchlorid, in 25 cc trocknen Petroläther gelöst, zufliessen.

Jeder Tropfen verursachte heftige Reaktion, sodass es vorteilhaft erschien, das Gefäss zu kühlen. Nachdem alles Thionylchlorid zugesetzt worden war, wurde rasch filtriert und das salzsaure Piperidin mehrmals mit Petroläther ausgewaschen. Die ätherische Lösung wurde hierauf zum grössten Teil abdestilliert und der Rückstand im evakuierten Exsiccator zur Krystallisation hingestellt. Es schieden sich nach einiger Zeit weisse Krystallblättchen ab, welche auf Thonscherben im Exsiccator über Phosphorsäure-Anhydrid getrocknet wurden.

Statt Petroläther kann man auch vollständig wasserfreien Äthyläther anwenden.

Vor allen Dingen muss man darauf bedacht sein, während der Reaktion den Zutritt jeder Feuchtigkeit zu vermeiden, da andernfalls das Additionsprodukt aus Piperidin und schwefliger Säure:

$$C_5H_{10}NH \cdot SO_2$$

erhalten wird, indem sich das Thionylpiperidin durch Aufnahme von Wasser zersetzt in Piperidin und jenes Additionsprodukt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_5H_{10}N \\ C_5H_{10}N \end{matrix}\!\!>\!SO + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O = C_5H_{10}NH \cdot SO_2 + C_5H_{10}NH.$$

Thionylpiperidin löst sich in kaltem Wasser allmählich unter Zersetzung auf; in heissem Wasser dagegen schmelzen erst die Krystalle und danach tritt Zersetzung ein.

In verdünnten Säuren löst sich Thionylpiperidin sehr leicht auf unter Entwicklung schwefliger Säure; dagegen tritt mit kalter Natronlauge nur allmählich Zersetzung ein, in heisser Lauge jedoch sofort starker Geruch nach Piperidin auf.

Thionylpiperidin wird leicht von Petrol- oder Äthyläther gelöst und ist auf diese Weise von beigemengtem Zersetzungsprodukt, $C_5H_{10}NH \cdot SO_2$, zu trennen, das in Äther unlöslich, in kaltem Wasser aber sehr leicht löslich ist.

Thionylpiperidin schmilzt bei 46°. Wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Substanz wurde nur Stickstoff und Schwefel durch quantitative Analyse bestimmt.

0,2515 g Substanz, in einem Gemisch aus Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt, ergaben: 27,0 cc N bei 12° und 757 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,96%	12,69%

Die Schwefelbestimmung wurde auf folgende Weise ausgeführt.

Eine abgewogene Menge Thionylpiperidin wurde auf dem Wasserbade mit Natronlauge, die aus metallischen Natrium bereitet worden war, zersetzt und die Lösung eingedampft. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand wurde nun mit Brom versetzt und die Lösung abermals eingedampft. Das dadurch gebildete, schwefelsaure Natrium wurde darauf nach bekannter, analytischer Methode in schwefelsaures Baryum übergeführt. Auf diese Weise behandelt, ergaben: 0,3361 g Thionylpiperidin 0,3535 g Baryumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
S	14,81%	14,43%

Schweflige Säure und Piperidin.

Um zu erfahren, ob sich das durch Einwirkung schwefliger Säure auf Piperidin, in ätherischer Lösung, entstehende Produkt ebenso verhalte, wie das aus Thionylpiperidin und Wasser erhaltene Zersetzungsprodukt, für das die Formel $C_5H_{10}NH \cdot SO_2$ angenommen wurde, leitete ich in eine trockene, ätherische Lösung von Piperidin schweflige Säure bis zur vollständigen Sättigung ein. Dabei erwärmte sich die Flüssigkeit sehr stark, und es schied sich am Boden des Gefässes eine ölige Schicht ab, welche in einer Eismischung krystallinisch erstarrte.

Die Krystallmasse zerfloss an der Luft sehr leicht zu einer öligen Flüssigkeit. Im Exsiccator über Phosphorsäure-Anhydrid aufbewahrt, blieben die Krystalle trocken und unverändert.

Schwefligsäure-Piperidin löst sich in Wasser sofort auf. Mit verdünnten Säuren entweicht schweflige Säure, mit Natronlauge wird Piperidin abgeschieden, das an seinem charakteristischen, ammoniakalischen Geruch sogleich wahrzunehmen ist.

Wie oben schon bemerkt wurde, sind die Krystalle von Schwefligsäure-Piperidin unlöslich in Äther. Es verhält sich also gerade so, wie das aus Thionylpiperidin und Wasser erhaltene Zersetzungsprodukt.

Eine Schmelzpunktsbestimmung wurde im geschlossenen Röhrchen ausgeführt. Dabei ergab sich der Schmelzpunkt des Schwefligsäure-Piperidins zu 70°.

Das Schwefligsäure-Piperidin entspricht den Verbindungen des Anilins, Toluidins u. s. w.[7]) mit Schwefeldioxid und ist, wie diese, als Thionaminsäure, $C_5H_{10}N \cdot SO_4H$ zu betrachten.

[7]) Ber. 27,2012.

Auch von diesem Körper wurde nur Stickstoff und Schwefel quantitativ bestimmt. Die Schwefelbestimmung führte ich, wie beim Thionylpiperidin, durch Zersetzung der Substanz mit Natronlauge und darauf folgende Oxydation mit Brom aus.

0,2217 g Substanz ergaben 0,3400 g Bariumsulfat, welche entsprechen 0,0469 g S.

0,2506 g Substanz wurden mit einem Gemisch von Kupferoxyd und chromsauren Blei verbrannt und entwickelten: 19,4 cc N bei 13° und 765 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
S	21,48%	21,16%
N	9,39 „	9,21 „

Einwirkung von Thionylchlorid auf Piperidin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zwei Moleküle (10 g) Piperidin wurden in 100 cc trocknen Äther gelöst. Nach und nach liess ich ein Molekül (7 g) Thionylchlorid in 35 cc trocknen Äther gelöst, unter Zusatz von Aluminiumchlorid, zufliessen. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark, sodass mit Eis gekühlt werden musste und nahm nach beendeter Reaktion eine trübe, grünliche Farbe an. Ich liess dann den Kolbeninhalt langsam in viel kaltes Wasser eintropfen, wobei schweflige Säure entwich. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässrigen Lösung, schied sich sofort Piperidin aus, das an seinem starken Geruch wahrgenommen wurde. Aus dem durch Natronlauge erhaltenen Niederschlag konnte mit heissem Alkohol kein Reaktionsprodukt ausgezogen werden, sodass sich, auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, die weiter oben beschriebene Thionylverbindung gebildet hatte und nicht eine solche, in welcher das Radikal $SO<$ an Kohlenstoff gebunden war, wie Godchaux aus Monomethylanilin und Thionylchlorid bei Zusatz von Aluminiumchlorid erhalten hat[8]).

II.
Einfach-Chlorschwefel und Piperidin.

Dithiopiperidin.

$$\begin{matrix} C_5H_{10}N \\ C_5H_{10}N \end{matrix} > S_2$$

Vier Moleküle (18 g) Piperidin wurden in 150 cc wasserfreiem Äther gelöst. Unter Vermeidung von Zutritt feuchter Luft

[8]) Inaug. Dissert. Rostock 1891, S. 46 u. ff.

liess ich langsam ein Molekül (7 g) Einfach-Chlorschwefel, S_2Cl_2, in 35 cc Äther gelöst, zutropfen. Es schied sich salzsaures Piperidin aus, welches nach beendeter Reaktion abgesaugt und einige Male mit trocknem Äther ausgewaschen wurde. Aus der ätherischen Lösung destillierte ich hierauf zum grössten Teil den Äther ab und überliess den Rückstand der Krystallisation. Es schieden sich weisse Blättchen aus, welche aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden. So erhielt ich das Dithiopiperidin in schönen weissen Krystallblättern von eigentümlichem, durchdringendem Geruch, welche bei 64° schmolzen.

0,1997 g Substanz ergaben, mit Bromwasser im Rohr erhitzt, bei der späteren Fällung mit Baryumchlorid, 0,4000 g $BaSO_4$, welche 0,0549 g S enthalten.

0,3489 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat: 36,2 cc N bei 9° und 762 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
S	27,59%	27,49%
N	12,07 „	12,51 „

Verhalten des Dithiopiperidines gegen Wasser und Säuren.

Dithiopiperidin ist in Wasser unlöslich und wird auch beim Kochen mit demselben nicht verändert. Dagegen wird Dithiopiperidin durch Säuren zersetzt und zwar nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_5H_{10}N)_2S_2 + 2\,H_2O = 4\,(C_5H_{10}NH) + SO_2 + S_3,$$

nachdem intermediär wahrscheinlich Einfach-Chlorschwefel abgespalten wird. Auch tritt beim Kochen des Dithiopiperidines mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff auf.

Um die Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Dithiopiperidin näher zu untersuchen, wurden 3 g dieser Verbindung mit 100 g verdünnter Salzsäure, im Verhältnis 1 : 5, am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, wobei sich in der Flüssigkeit Öltropfen abschieden und schweflige Säure, sowie Schwefelwasserstoff entwichen. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde dieselbe abfiltriert, wobei der im plastischen Zustand befindliche ausgeschiedene Schwefel zurückblieb. Die klare Lösung versetzte ich mit concentrierter Natronlauge und ätherte aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb Piperidin zurück.

Reduktion des Dithiopiperidines.

Dithiopiperidin wurde in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung Eisessig gebracht. In der Kälte trug ich nun Zinkstaub ein. Nach

längerem Stehenlassen der Flüssigkeit erwärmte ich diese einige Zeit auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Dithiopiperidin verschwunden war. Hierauf wurde filtriert, wobei sich der Rückstand auf dem Filter als Zinksulfid ergab. Das Filtrat enthielt essigsaures Piperidin, da auf Zusatz von Natronlauge sich die freie Base abschied. Nach diesem Befund der Reaktionsprodukte kann man folgenden Verlauf der Reduktion annehmen.

Durch den entwickelten Wasserstoff ist der Schwefel des Dithiopiperidines als Schwefelwasserstoff abgespalten worden, der nun aus der essigsauren Lösung des Zinkes dieses als Zinksulfid gefällt hat, während sich das frei gewordene Piperidin mit der Essigsäure zu essigsaurem Piperidin vereinigt hat.

Einwirkung von Brom auf Dithiopiperidin

2 g Dithiopiperidin wurden in trocknem Äther gelöst, ebenso 1,4 g Brom.

Beide Lösungen wurden allmählich zusammen gegossen, wobei keine Reaktionserscheinung zu bemerken war. Nach längerer Zeit ruhigen Stehens, wobei der Zutritt von Feuchtigkeit zu der Lösung vermieden wurde, schieden sich Krystalle ab, welche sich beim Öffnen des Gefässes, infolge der Luftfeuchtigkeit, beträchtlich vermehrten und sich als bromwasserstoffsaures Piperidin ergaben.

Einwirkung von Chlor auf Dithiopiperidin.

In eine Lösung von Dithiopiperidin in Kohlenstofftetrachlorid wurde bis zur vollständigen Sättigung Chlor eingeleitet. Die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels sich ausscheidenden Krystalle ergaben sich als salzsaures Piperidin.

In beiden Fällen, sowohl bei der Einwirkung von Brom, als auch bei derjenigen von Chlor auf Dithiopiperidin konnte ich ein Substitutionsprodukt nicht erhalten. In welcher Form der Schwefel abgeschieden worden war, vermochte ich nicht festzustellen.

Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf salzsaur. Piperidin.

Um zu erfahren, ob Einfach-Chlorschwefel mit salzsaurem Piperidin ebenso reagiere, wie Säurechloride mit salzsaurem Phenylhydrazin oder Hydrazin, kochte ich zwei Moleküle (5 g) salzsaures Piperidin, welche in 50 g trocknem Benzol suspendirt wurden, mit einem Molekül (3 g) Einfach-Chlorschwefel längere Zeit am Rückflusskühler. Zwar trat Salzsäure-Entwicklung ein, doch war

nachträglich nur salzsaures Piperidin und etwas Schwefel im Rückstand nachzuweisen.

III.

Zweifach-Chlorschwefel und Piperidin.

Darstellung von Zweifach-Chlorschwefel.

Nach der Vorschrift von A. Michaelis[9]) leitete ich einige Stunden lang trockenes, aus Braunstein und Salzsäure entwickeltes Chlorgas in Einfach-Chlorschwefel ein, welcher durch eine Eismischung auf — 20 bis — 15° kalt gehalten wurde. Als kein Chlor mehr absorbiert wurde, leitete ich trocknes Kohlensäuregas durch das entstandene Gemisch von Zweifach- und Vierfach-Chlorschwefel. Letzterer wird durch die Kohlensäure in Zweifach-Chlorschwefel übergeführt. Solange wurde Kohlensäure durchgeleitet, bis alles überschüssige Chlor mit der Kohlensäure entwichen war. Auf diese Weise erhielt ich eine dunkelbraunrote Flüssigkeit von Zweifach-Chlorschwefel, welche an einem kalten, dunklen Orte aufbewahrt wurde.

Monothiopiperidin.

$$\begin{matrix} C_5H_{10}N \\ C_5H_{10}N \end{matrix}\!\!>\!S$$

Vier Moleküle (18 g) Piperidin löste ich in 60 g wasserfreien Äther. In diese durch Eis gekühlte Lösung liess ich ein Molekül (6 g) Zweifach-Chlorschwefel, in 30 g trocknen, abgekühlten Äther gelöst, tropfenweise zufliessen. Nach beendeter Reaktion wurde von dem ausgeschiedenen, salzsauren Piperidin abfiltriert und dieses mit trocknem Äther ausgewaschen. Das ätherische Filtrat ward nun bis auf einen kleinen Rückstand abdestilliert, aus dem sich nach dem Erkalten kleine, weisse Nadeln ausschieden. Dieselben wurden auf Thonplatten getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich das Monothiopiperidin in langen, spiessförmigen, wasserhellen Prismen, welche bei 74° schmelzen.

0,2017 g Substanz lieferten bei der Oxydation mit Bromwasser und bei der darauf folgenden Fällung mit Baryumchlorid 0,2321 g $BaSO_4$, welche 0,0319 g S enthalten.

[9]) A. Michaelis, Anorg. Chemie 1878, I, 602.

0,1986 g Substanz entwickelten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat: 24,5 cc N bei 13° und 749 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
S	16,00%	15,81%
N	14,00 „	14,38 „

Monothiopiperidin hat einen ähnlichen, aber noch stärkeren, eigentümlichen Geruch, als Dithiopiperidin.

In Wasser ist Monothiopiperidin unlöslich; auch beim Kochen tritt keine Veränderung ein.

Ebenso greift Natronlauge diese Verbindung nicht an.

In verdünnter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle leicht auf, doch tritt allmählich Trübung von ausgeschiedenem Schwefel ein. Aus der sauren Lösung fällt auf Zusatz von Natronlauge die Base als flockiger Niederschlag unverändert aus.

Kocht man Monothiopiperidin mit verdünnter Salpetersäure, so wird der Schwefel leicht als Schwefelsäure abgespalten.

Platindoppelsalz.

$$\begin{matrix} C_5 H_{10} N \\ C_5 H_{10} N \end{matrix} > S, H_2 Pt Cl_6$$

Je ein Molekül Monothiopiperidin und Platinchlorid, $H_2 Pt Cl_6$, wurden, jedes für sich, in heissem Alkohol gelöst. Vereinigt man beide Lösungen, so fällt nach und nach ein schockoladenbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Äther ausgewaschen wurde. Dieses Platindoppelsalz ist etwas löslich in kochendem Alkohol.

0,3113 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0996 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,19%	31,99%

Pikrinsaures Monothiopiperidin

$$\begin{matrix} C_5 H_{10} N \\ C_5 H_{10} N \end{matrix} > S, 2\ C_6 H_2 (NO_2)_3 . OH$$

Nachdem die Lösungen von einem Molekül Monothiopiperidin und zwei Molekülen Pikrinsäure, in Alkohol, vereinigt, einige Zeit gekocht worden waren, krystallisierte beim Erkalten pikrinsaures Monothiopiperidin in schönen, goldgelben Nädelchen und Blättchen aus, welche abfiltriert und mit Äther ausgewaschen wurden. Das pikrinsaure Salz schmilzt bei 144—145°.

0,1826 g Substanz entwickelten: 26,8 cc N bei 13° und 756 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,06%	17,25%

Auch mit Quecksilberchlorid entsteht in alkoholischer Lösung aus Monothiopiperidin ein gelblich weisser Niederschlag. Zwei Quecksilberbestimmungen ergaben jedoch keine solchen Resultate, dass eine Formel für ein Quecksilberdoppelsalz des Monothiopiperidines aufgestellt werden konnte. Das Quecksilber war als Schwefelquecksilber gefällt worden.

In Jodmethyl löste sich Monothiopiperidin leicht auf. Nach einiger Zeit schied sich am Boden des Gefässes ein violetter Körper aus, der viel freies Jod enthielt und sich in Alkohol löste. Die daraus krystallisierende Substanz ergab jedoch keinen einheitlichen Schmelzpunkt.

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Michaelis für seinen Beistand, den er mir mit Rat und That reichlich angedeihen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.